

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Patentschrift**  
⑩ **DE 197 17 056 C 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**G 01 N 27/416**  
G 01 N 27/28  
G 01 N 1/28

⑦1 Aktenzeichen: 197 17 056.0-52  
⑦2 Anmeldetag: 23. 4. 97  
④3 Offenlegungstag: -  
④5 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 14. 5. 98

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

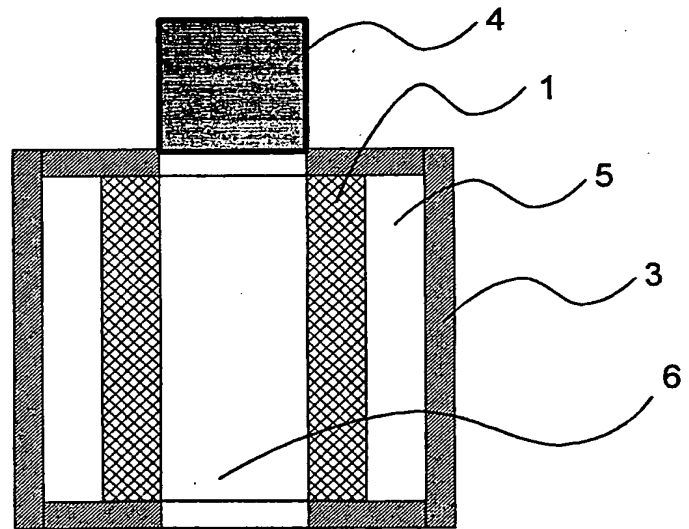
⑦3 Patentinhaber:  
Drägerwerk AG, 23558 Lübeck, DE

⑦2 Erfinder:  
Kessel, Robert, Dr., 23843 Bad Oldesloe, DE

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:  
DE 39 41 554 A1

⑤4 **Elektrochemischer Gassensor**

⑤7 Die Erfindung betrifft einen elektrochemischen Gassensor, der ein Elektrodensystem zur Messung aufweist und über einen Gaseinlaß direkt an die Umgebung angekoppelt ist. Um die Störanfälligkeit und fehlerhafte Messungen bei schnellen Veränderungen der Luftfeuchtigkeit zu vermindern, ist erfindungsgemäß ein Feuchtereservoir an dem Gaseinlaß vorgesehen, das dazu ausgelegt ist, der relativen Feuchtigkeit seiner umgebenden Gasatmosphäre folgend reversibel Feuchtigkeit mit dieser auszutauschen, um Schwankungen der relativen Feuchtigkeit der auf das Elektrodensystem einwirkenden Gasatmosphäre zu puffern oder zu dämpfen. Das Feuchtereservoir kann z. B. einen Behälterkörper (1, 3) umfassen, dessen Wände feuchtigkeitsdurchlässige Bereiche (3) haben, die der Gasatmosphäre im Gasprobenvolumen oder den dahin diffundierenden Gasen zugewandt sind, und in dem hygroskopische Substanzen enthalten sind. In dem Behälterkörper können z. B. Salzlösungen, hochkonzentrierte Säuren oder Silicagel enthalten sein, die Feuchtigkeit aus der Umgebung abziehen, wenn die Umgebungsluftfeuchtigkeit ansteigt, und die Feuchtigkeit abgeben, wenn die Umgebungsluftfeuchtigkeit abfällt.



DE 197 17 056 C 1

DE 197 17 056 C 1

Die Erfindung betrifft allgemein elektrochemische Gassensoren, die direkt über einen Gaseinlaß an die Umgebungsatmosphäre angekoppelt sind. Die eintretenden Gase können mit einem Elektrodensystem in einem Elektrolyten in Wechselwirkung treten, das typischerweise durch eine Membran von der Gasphase abgetrennt ist, um eine elektrochemische Messung der Konzentration eines bestimmten Gases zu erhalten.

Gassensoren der genannten Art sind in einer Vielzahl von Formen bekannt und werden in verschiedenen Einsatzgebieten, in chemischen Produktionsanlagen, in Labors und Anlagen, in denen Gase als Betriebsmittel verwendet werden, zur Überwachung, Regelung oder als Alarmgeber eingesetzt (DE 39 41 554 A1).

Ein Problem, das im Zusammenhang mit solchen elektrochemischen Gassensoren auftritt, liegt darin, daß es bei Veränderungen der Feuchte der Umgebungsatmosphäre zu Veränderungen der Meßsignalgröße kommen kann, insbesondere zu einer Variation des Nullsignals des Gassensors, d. h. derjenigen Signalgröße, die der Gassensor ausgibt, wenn die Konzentration des zu messenden Gases in der Umgebungsatmosphäre null ist. Wenn es bei Veränderungen der Umgebungsluftfeuchtigkeit zu Schwankungen des Nullsignals kommt, kann dadurch fehlerhaft eine zu hohe oder eine zu niedrige gemessene Gaskonzentration vorgetäuscht werden, was zur Auslösung von Fehlalarmen oder zur Unterdrückung von Alarmzuständen, wenn tatsächlich Alarm hätte ausgelöst werden sollen, führen kann. Die beschriebenen Probleme durch Meßsignalbeeinflussungen bei Veränderungen der Umgebungsluftfeuchtigkeit sind besonders ausgeprägt bei schnellen Feuchtigkeitsveränderungen und klingen danach im Laufe der Zeit wieder ab.

Herkömmliche Filter sind zur Handhabung der genannten Probleme nicht gut geeignet, da sie auf Grund von jahreszeitlich und witterungsbedingten Feuchtigkeitschwankungen einem großen Verbrauch unterliegen und daher häufig ausgewechselt werden müßten.

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen elektrochemischen Gassensor zu schaffen, der weniger empfindlich auf schnelle Feuchteveränderungen in der Umgebungsatmosphäre reagiert.

Zur Lösung dieser Aufgabe dienen die kennzeichnenden Merkmale des Patentanspruchs 1 in Verbindung mit dessen Oberbegriff. Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen aufgeführt.

Erfindungsgemäß ist der Gassensor mit einem Feuchtereservoir versehen, das am Gaseinlaß des Gassensors angeordnet ist. Das Feuchtereservoir ist so ausgelegt, daß es der relativen Feuchtigkeit seiner umgebenden Gasatmosphäre folgend reversibel Feuchtigkeit mit dieser austauschen kann, um so Schwankungen der relativen Feuchtigkeit der auf das Elektrodensystem einwirkenden Gasatmosphäre zu puffern oder zu dämpfen. Das Feuchtereservoir ist dazu ausgelegt, sich bezüglich der Feuchtigkeit in einen Gleichgewichtszustand mit der umgebenden Gasatmosphäre zu bewegen. Dabei wird, wenn sich die Feuchtigkeit der Gasatmosphäre erhöht, der umgebenden Gasatmosphäre zunächst Feuchtigkeit entzogen, damit sich das Feuchtereservoir durch Feuchtigkeitsaufnahme auf den Gleichgewichtszustand mit erhöhter Feuchtigkeit einstellen kann, während umgekehrt, wenn sich die Feuchtigkeit der Gasatmosphäre erniedrigt, das Feuchtereservoir Feuchtigkeit abgibt, um sich auf einen Gleichgewichtszustand mit niedrigerer Feuchtigkeit einzustellen. Lokal versucht das Feuchtereservoir daher Feuchtigkeitsänderungen entgegenzuwirken und erhöht sozusagen die Trägheit der Gasatmosphäre um das Elektrodensystem

bezüglich Feuchtigkeitsänderungen. Dadurch dämpft das Feuchtereservoir die Feuchtigkeitsschwankungen der auf das Elektrodensystem einwirkenden Gasatmosphäre zeitlich, d. h. es wird eine zeitlich verzögerte, langsame Einstellung auf einen neuen Feuchtigkeitswert erreicht. Dadurch werden Störungen und Beeinflussungen der Meßsignalgröße des elektrochemischen Gassensors minimiert, da solche Beeinflussungen vornehmlich bei schnellen Feuchtigkeitsänderungen auftreten und zeitlich wieder abklingen.

Erfindungsgemäß ist das Feuchtereservoir als ein Behälterkörper ausgeführt, der feuchtigkeitsdurchlässige Wandbereiche hat und in dem hygroskopische Substanzen enthalten sind. Die hygroskopischen Substanzen ziehen Feuchtigkeit aus der Umgebung an, bis genügend Feuchtigkeit gespeichert und ein Gleichgewichtszustand erreicht ist. Sinkt die Feuchtigkeit in der Umgebungsatmosphäre wieder, wird ein Teil der gespeicherten Feuchtigkeit wieder abgegeben. Als hygroskopische Substanzen in diesem Sinne können zum Beispiel Salzlösungen, z. B. Lösungen der Salze LiCl, LiBr etc., hochkonzentrierte Säuren ( $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ) angesehen werden. Die Salzlösungen sollten nicht vollständig gesättigt sein, sondern vorzugsweise eine Konzentration haben, so daß sich die Lösung in dem praktisch relevanten Luftfeuchtigkeitsbereich, z. B. von 5 bis 95%, ins Gleichgewicht mit der Luftfeuchtigkeit einstellen kann. Ein Beispiel für eine praktisch mit der vorliegenden Erfindung verwendbaren Salzlösung ist eine 6 molare LiCl-Lösung. Alternativ zu einem Behälterkörper, in dem hygroskopische Substanzen als Flüssigkeit enthalten sind, kann als Feuchtereservoir auch ein Festkörper verwendet werden, beispielsweise aus Silicagel oder porösem Kunststoff, die Feuchtigkeit aufnehmen und speichern können.

Das Feuchtereservoir des Behälterkörpers ist so auszulegen, daß es genügend Aufnahmefähigkeit hat, um in einem für den Einsatz gewünschten Feuchtebereich, z. B. zwischen 5 und 95% relative Luftfeuchtigkeit, die für die Erreichung des Gleichgewichtszustands notwendige Feuchtigkeit aufnehmen zu können. Wenn mit einer Salzlösung in dem Behälterkörper gearbeitet wird, bedeutet dies praktisch, daß bei einer mittleren Luftfeuchtigkeit die Salzlösung den Behälterkörper nur teilweise ausfüllt, so daß genügend Aufnahmefähigkeit freibleibt, um bei hoher Luftfeuchtigkeit genügend Feuchtigkeit in Lösung aufnehmen zu können, die zur Erreichung des Gleichgewichtszustands erforderlich ist.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen in den Zeichnungen beschrieben, in denen:

Fig. 1 eine erste Ausführungsform des Gassensors mit Feuchtereservoir im seitlichen Schnitt zeigt;

Fig. 2 eine zweite Ausführungsform des Gassensors mit Feuchtereservoir mit seitlichem Schnitt zeigt; und

Fig. 3 eine dritte Ausführungsform des Gassensors mit Feuchtereservoir mit seitlichem Schnitt zeigt.

In Fig. 1 ist der Gassensor 4 lediglich schematisch dargestellt. Das Gehäuse des Gassensors 4 weist, in der Darstellung der Figuren, unten einen Gaseinlaß auf, durch den Gas aus der Umgebungsatmosphäre in den Gassensor 4 eintreten und auf das Elektrodensystem einwirken kann. An dem Gehäuse des Gassensors 4 ist ein Feuchtereservoir angebracht, das in dieser Ausführungsform eine Röhre 3 aus wasserundurchlässigem Material und einen Schlauch 2 aus porösem feuchtigkeitsdurchlässigen Material aufweist, der im Inneren der Röhre 3 schraubenförmig verlegt und befestigt ist. Die Röhre 3 definiert eine Gasdiffusionsstrecke 6, die das Gas aus der Umgebungsatmosphäre durchlaufen muß, um durch den Gaseinlaß in das Gasprobenvolumen des Gassensors 4 zu gelangen. Der Schlauch 2 an der Innenwand der Röhre 3 ist mit hygroskopischer Substanz so befüllt, daß der Schlauch über einen gewünschten relativen Luftfeuchtig-

keitsbereich, z. B. von 5 bis 95%, Feuchtigkeit aus der Gasatmosphäre aufnehmen kann, um den Gleichgewichtszustand zu erreichen.

Das Feuchtereservoir ist dabei so zu dimensionieren, insbesondere die Länge der Röhre 3 und des Schlauchs 2 des Behälterkörpers, daß seine Speicherkapazität ausreicht, um die gewünschte Trägheit zu erzielen, mit der sich die relative Feuchtigkeit im Gasprobenvolumen auf einen neuen Umgebungswert einstellt. In typischen Anwendungsfällen kann der Innendurchmesser der Röhre 3 z. B. 20 mm betragen. Der Schlauch 2 kann z. B. ein Schlauch aus porösem PTFE-Material beispielsweise mit einem Durchmesser von 5 mm sein. Die Länge der Röhre 2 und des Schlauchs 3 bestimmen, zusammen mit der Menge und Wirksamkeit der hygroskopischen Substanz im Schlauch, die Wirksamkeit des Feuchtereservoirs. Je länger die Röhre und der Schlauch sind und je mehr hygroskopische Substanz damit insgesamt vorhanden ist, desto effektiver kann eine Änderung der Umgebungfeuchtigkeit abgepuffert werden, d. h. desto träger folgt die Feuchtigkeit im Gasprobenvolumen des Gassensors sich ändernden Umgebungsluftfeuchtigkeitsbedingungen.

In der Ausführungsform von Fig. 2 ist das Feuchtereservoir mit einem Behälterkörper dargestellt, der eine wasserundurchlässige Röhre 3 mit Flanschen an ihren Enden sowie eine poröse, feuchtigkeitsschleimige innere Röhre 1 hat, welche eine zentrale Gasdiffusionsstrecke 6 umgeben. In dem Zwischenraum zwischen den beiden Röhren 1 und 3 ist schraubenförmig verlaufend wiederum ein Schlauch 2 aus porösem, feuchtigkeitsschleimigem Material angeordnet. Der Schlauch 2 enthält wiederum wie im ersten Ausführungsbeispiel eine hygroskopische Substanz, z. B. eine der genannten Salzlösungen.

Die poröse innere Röhre 1 kann z. B. durch ein poröses PTFE-Rohr mit einem Innendurchmesser von 28 mm, einer Wandstärke von 2 mm und einer Länge von 100 mm gebildet werden. Um die poröse innere Röhre 1 kann ein Schlauch wie oben beschrieben schraubenförmig gewickelt sein. Als äußere wasserdichte Röhre 3 des Behälterkörpers können feste Kunststoffmaterialien verwendet werden, es können aber auch flexible Formen eingesetzt werden, z. B. ein Schrumpfschlauch, der den feuchtigkeitsschleimigen Schlauch 2 wasserdicht nach außen abschließt, so daß Feuchtigkeit nur durch die poröse innere Röhre 3 in die Gasdiffusionsstrecke 6 oder umgekehrt transportiert werden kann.

Das in Fig. 3 dargestellte dritte Ausführungsbeispiel unterscheidet sich von dem in Fig. 2 dargestellten lediglich dadurch, daß auf den feuchtigkeitsschleimigen Schlauch verzichtet wurde. Statt dessen wird die hygroskopische Substanz direkt in den Zwischenraum 5 zwischen der wasserdichten Röhre 3 und der inneren, feuchtigkeitsschleimigen Röhre 1 untergebracht, wobei der Zwischenraum durch Endflansche an den gegenüberliegenden Enden der wasserundurchlässigen Röhre 3 abgeschlossen ist.

In den dargestellten Ausführungsformen ist die Gasdiffusionsstrecke 6 geradlinig auf den Gassensor 4 zu verlaufend ausgeführt. Grundsätzlich könnte die Gasdiffusionsstrecke auch so ausgeführt sein, daß der Gaszufluß seitlich durch den Außenbereich 3 des Behälterkörpers, das Innere des Behälterkörpers und durch den feuchtigkeitsschleimigen inneren Wandbereich 1 zu der zentralen Gasdiffusionsstrecke erfolgt, wobei dann das äußere Ende der Gasdiffusionsstrecke 6 geschlossen sein könnte.

In einer alternativen Ausführungsform kann das Feuchtereservoir den Gaseinlaß überdeckend oder die Gasdiffusionsstrecke im Querschnitt ausfüllend ausgebildet sein. In diesem Fall muß in den Gassensor eintretendes Gas durch

das Feuchtereservoir diffundieren, um zum Elektrodensystem zu gelangen. Eine solche Ausbildung ist für Gase zu bevorzugen, die nur eine geringe Neigung zur Adsorption an Festkörperflächen haben, wie z. B. Phosphin.

#### Patentansprüche

1. Elektrochemischer Gassensor, der ein Elektrodensystem und einen Gaseinlaß aufweist, mit dem der Gassensor direkt an die Umgebung angekoppelt ist, dadurch gekennzeichnet, daß an dem Gaseinlaß ein Behälterkörper (2, 3; 1, 3) als Feuchtereservoir angeordnet ist, dessen Wände feuchtigkeitsschleimige Bereiche haben und in dem hygroskopische Substanzen enthalten sind, wobei die hygroskopischen Substanzen, der den Behälterkörper (2, 3; 1, 3) umgebenden Gasatmosphäre folgend, reversibel Feuchtigkeit mit dieser austauschen, um Schwankungen in der relativen Feuchtigkeit der auf das Elektrodensystem einwirkenden Gasatmosphäre zu puffern.

2. Elektrochemischer Gassensor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Behälterkörper (2, 3; 1, 3) eine frei hindurchgehende Gasdiffusionsstrecke (6) hat und so an dem Gassensor anbringbar ist, daß die Gasdiffusionsstrecke mit dem Gaseinlaß kommuniziert, wobei in den die Gasdiffusionsstrecke umgebenden Wandbereichen die feuchtigkeitsschleimigen Bereiche angeordnet sind.

3. Elektrochemischer Gassensor nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Behälterkörper (2, 3) eine Röhre aus wasserdichtem Material und einen Schlauch aus feuchtigkeitsschleimigem Material umfaßt, der an der Innenwand der Röhre verläuft und die hygroskopischen Substanzen in wäßriger Lösung enthält.

4. Elektrochemischer Gassensor nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Behälterkörper (1, 3) einen Hohlkörper aus wasserdichtem Material aufweist, wobei die Diffusionsstrecke umgebenden Wandbereiche feuchtigkeitsschleimige Bereiche umfassen, und der Hohlkörper die hygroskopischen Substanzen enthält.

5. Elektrochemischer Gassensor nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß im Inneren des Hohlkörpers ein Schlauch (2) aus feuchtigkeitsschleimigem Material angeordnet ist, der die hygroskopischen Substanzen in wäßriger Lösung enthält.

6. Elektrochemischer Gassensor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Behälterkörper (2, 3; 1, 3) Silicagel enthalten ist.

7. Elektrochemischer Gassensor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Behälterkörper (2, 3; 1, 3) wäßrige Salzlösungen enthalten sind.

8. Elektrochemischer Gassensor nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Salze LiCl, LiBr,  $K_2CO_3$ ,  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$ ,  $NH_4NO_3$  und/oder  $NaNO_2$  enthalten.

9. Elektrochemischer Gassensor nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Behälterkörper (2, 3; 1, 3) hochkonzentrierte Säuren insbesondere  $H_2SO_4$  oder  $H_3PO_4$  enthalten sind.

10. Elektrochemischer Gassensor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Behälterkörper (1, 2, 3) durch einen porösen Festkörper gebildet wird, der Feuchtigkeit aufnehmen und speichern kann.

11. Elektrochemischer Gassensor nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet, daß der Behälterkörper ein den Gaseinlaß überdeckender Körper ist, welcher die hygroskopischen Substanzen enthält und welcher gaspermeabel ausgebildet ist.

---

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

---

5

10

15

20

25

30

35

40

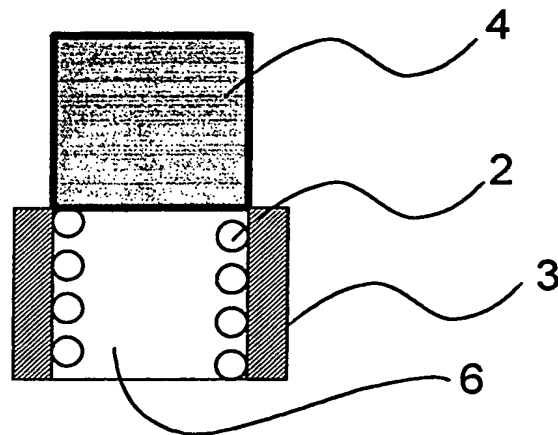
45

50

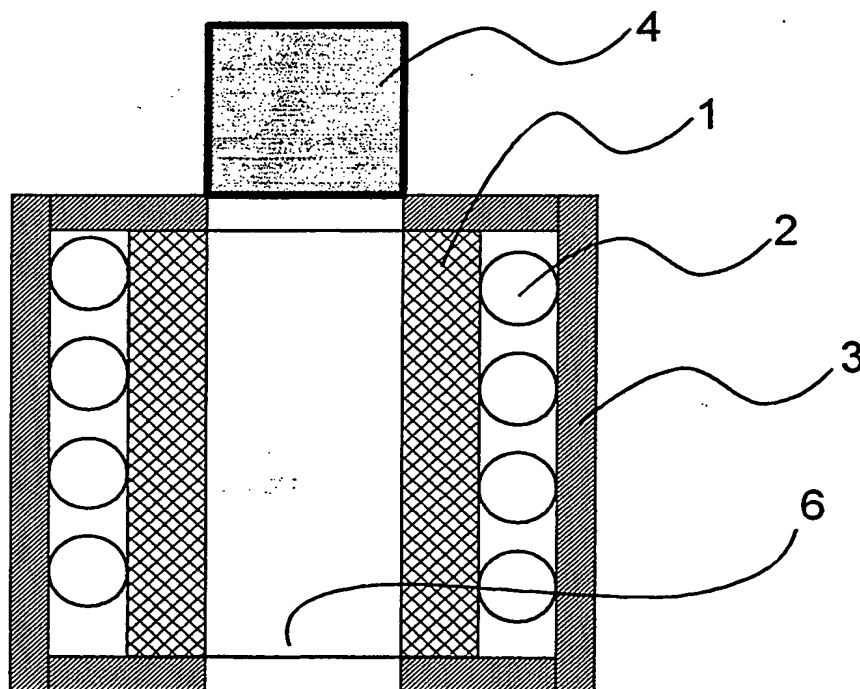
55

60

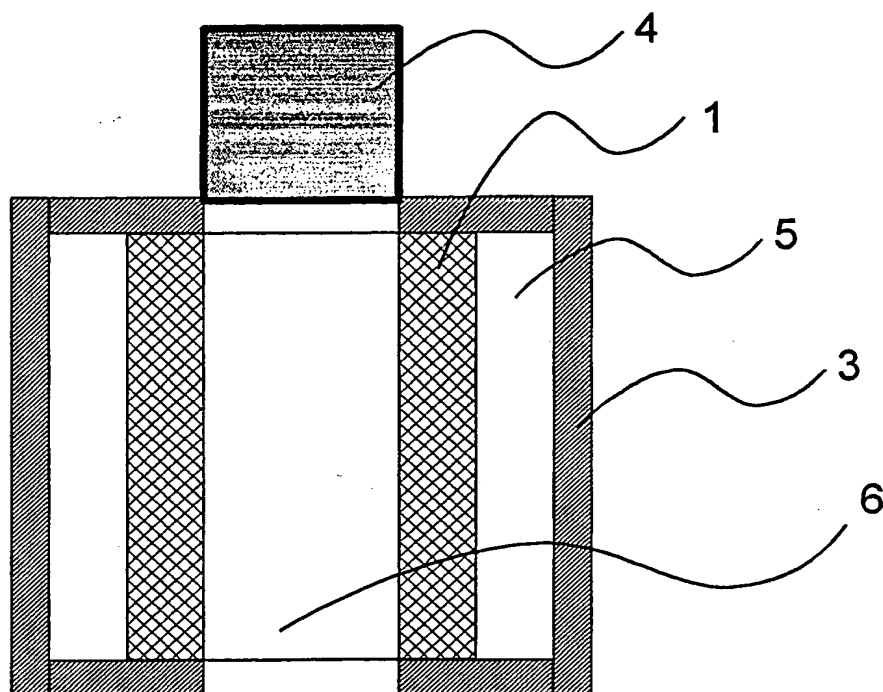
65



**Fig. 1**



**Fig. 2**



**Fig. 3**